



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenl gungsschrift**
①⑩ **DE 196 37 471 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
G 01 T 1/04
G 01 T 3/00
// C 07 C 229/08, C 08 L
25/06, B 32 B 31/00,
C 08 K 5/16

②① Aktenzeich n: 196 37 471.5
②② Anmeldetag: 13. 9. 96
④③ Offenlegungstag: 27. 3. 97

DE 196 37 471 A 1

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
25.09.95 DE 195353692

⑦① Anmelder:
Universal-Beschichtung Wolfen GmbH, 06766
Wolfen, DE

⑦④ Vertreter:
Dr. Dieter v. Bezold, Dipl.-Ing. Peter Schütz,
Dipl.-Ing. Wolfgang Heusler, 80333 München

⑦② Erfinder:
Mehnert, Reiner, Prof. Dr., 04416 Markkleeberg, DE;
Hübner, Gerhard, Dr.habil., 04451 Panitzsch, DE;
Gohs, Uwe, Dr., 01097 Dresden, DE; Marx, Jörg, Dr.,
06844 Dessau, DE; Sell, Ursula, Dipl.-Ing., 04509
Pohritzsch, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Alanindosimeter und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑦ Die Dosimeterfolie eines Alanindosimeters enthält neben Alanin als Dosimetersubstanz mindestens ein Bindemittel, das durch ein Trans-Polyoktenamer und/oder Polystyrol gebildet wird. Zur Herstellung der Dosimeterfolie wird ein Begießverfahren verwendet, bei dem eine Suspension oder Lösung aus Dosimetersubstanz und Bindemittel auf einer sich bewegenden Trägerfolie vergossen und anschließend getrocknet wird.

DE 196 37 471 A 1

Die Erfindung betrifft Alanindosimeter und Verfahren zu deren Herstellung.

Die zunehmende gewerbliche Anwendung energie-reicher Strahlung in verschiedenen technischen und medizinischen Bereichen erfordert eine genaue Kontrolle der von einem Material oder biologischen Körper aufgenommenen Strahlungsdosis, um eine Qualitätsbewertung vornehmen oder Qualitätseinbußen bzw. Schäden infolge überhöhter Strahlungsbelastung vermeiden zu können und um die Wirtschaftlichkeit von Strahlungsanlagen für deren effektive Auslastung zu verbessern.

Die Alanindosimetrie ist eine allgemein anerkannte Methode zur Dosisbestimmung in verschiedenen Strahlenfeldern (z. B. Gamma-, Elektronen-, Neutronen-, Protonen-Strahlen, Strahlen schwerer Ionen). Alanindosimeter werden häufig als Referenz- oder Transferdosimeter eingesetzt. Das Prinzip der Alanindosimetrie beruht auf der Erzeugung langlebiger freier Radikale (ungepaarte Elektronen) in der Aminosäure Alanin (häufig L- α -Alanin) durch ionisierende Strahlen. Bei Zimmertemperatur überwiegt das Radikal $\text{CM}_3\text{-C}^*\text{H-COOM}$. Die kristalline Struktur des Alanins wirkt einer Rekombination der Radikale entgegen. Lediglich bei Dosiswerten überhalb 3kGy sind Rekombinationen (Prozent pro Jahr) und Hyperfeinwechselwirkungen der Radikale zu beobachten. Die Anzahl der gebildeten freien Radikale ist direkt proportional der absorbierten Strahlungsdosis. Die Bestimmung der Radikalmenge, die also der absorbierten Dosis und der eingesetzten Alaninmasse ($\text{mg}_{\text{Alanin}}$) proportional ist, erfolgt mittels der Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie.

Bisher erfolgte die Herstellung von Alanindosimetern unter Verwendung verschiedener formgebender Produktionsverfahren wie z. B. Kalt- oder Warmpressen, Extrusion oder Beschichtung (JP-A-01046677). Da Alanin eine kristalline Struktur besitzt, werden meist Bindemittel zur Gewährleistung einer stabilen Form bzw. einer mechanischen Stabilität eingesetzt, in denen durch ionisierende Strahlung ein im Vergleich zur Dosimeter-substanz Alanin vernachlässigbares, strahlungsinduziertes Eigensignal erzeugt wird. Die gewerblich verfügbare Palette reicht von Dosimetertabletten unterschiedlicher Geometrie (JP-A-62056884) über extrudierte Stränge/Kabel (EP-B-0 402 376, US-A-4 668 714) bis hin zu extrudierten Folien- (CS-87000689) und dünnen Filmdosimetern (JP-B-93065116). Derartige Dosimeter, die im Fall von Foliendosimetern allein durch die Dosimeterfolie gebildet sein können, werden an bestimmten Stellen des zu bestrahlenden Materials angebracht und anschließend die Strahlungsdosis durch Auswertung der Dosimeter qualitativ und quantitativ bestimmt.

Die Genauigkeit der Dosisbestimmung ist maßgeblich von der Qualität der eingesetzten Alanindosimeter abhängig, die z. B. durch die Dosimeter- und Chargenhomogenität, Reproduzierbarkeit und paramagnetische Zentren bestimmt wird. Die Dosimeterqualität ist besonders beim Einsatz geringer Alaninmengen (dünne Dosimeterfolie) und/oder der Messung niedriger Dosiswerte (z. B. in der Strahlentherapie) wichtig, da dort die Dosisbestimmung durch einen variablen, meist dosimeterabhängigen Untergrund erschwert sein kann.

Bisher sind keine Alanindosimeter bekannt, die kostengünstig herstellbar sind und dennoch eine hohe Qualität, insbesondere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, besitzen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes

Alanindosimeter, das eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit besitzt und einen flexiblen Einsatz an beliebigen Meßpositionen erlaubt, und ein Verfahren zur Dosimeterherstellung anzugeben, wobei das Verfahren insbesondere die Erzielung einer hohen Chargenhomogenität gewährleisten soll.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung einer Dosimeterfolie mit den Merkmalen gemäß Patentanspruch 1, ein entsprechendes Alanindosimeter gemäß Patentanspruch 4 und ein Verfahren mit den Merkmalen von Patentanspruch 6 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäß wird insbesondere ein Dosimetermaterial angegeben, das neben der Dosimetersubstanz Alanin ein Bindemittel aufweist, das Polyoktenamere und/oder Polystyrole enthält. Die Polyoktenamere haben vorzugsweise einen hohen trans-Anteil (sogenannte Trans-Polyoktenamere).

Das erfindungsgemäße Dosimetermaterial wird vorzugsweise als Dosimeterfolie durch ein Schichtbildungsverfahren hergestellt, bei dem zunächst als Dosimetersubstanz Alanin in einem Dispergierschritt mit einem Bindemittel, das ein Trans-Polyoktenamer und/oder Polystyrol enthält, gemahlen, und dann die dabei gebildete Suspension in Schichtform getrocknet wird. Hierzu wird vorzugsweise die Suspension auf eine Trägerfolie aufgebracht, auf der die Trocknung erfolgt. Die Dosimeterfolie kann nach dem Trocknen im Zusammenhalt mit der Trägerfolie oder getrennt von dieser verwendet werden (trägergestützte bzw. selbsttragende Dosimeterfolie). Die Aufbringung der Alanin-Bindemittel-Suspension erfolgt vorzugsweise durch ein Begießverfahren auf flexiblen Trägerfolien.

Durch wiederholtes Begießen kann das Dosimetermaterial auch zu dicken Schichten verarbeitet werden, die anschließend in tablettenförmige Dosimeter zerteilt werden.

Ein erfindungsgemäßes Alanindosimeter enthält mindestens eine selbsttragende oder trägergestützte Dosimeterfolie bzw. Dosimetertabletten oder es wird allein durch diese gebildet.

Das erfindungsgemäße Dosimetermaterial besitzt die folgenden Vorteile.

Die Dosimeterfolie besitzt eine hohe Flexibilität. Dies bezieht sich sowohl auf die flexible Einsetzbarkeit an beliebigen Positionen eines Materials oder in einem bestrahlten Raum als auch auf die mechanische Flexibilität oder Biegsamkeit. Die erfindungsgemäße Dosimeterfolie ist mit dem Prinzip herkömmlicher Farbumschlagdosimeter einfach kombinierbar, indem in die Alanin-Bindemittelschicht zusätzlich Substanzen eingebracht werden, die unter Strahleneinwirkung zu einer vorbestimmten Farbänderung führen. Durch diese Kombination mit optischen, z. B. farblich abgestuften, Indikatoren wird eine berührungslose Überwachung von geschlossenen Strahlungsvorrichtungen möglich. Hierbei ist lediglich die Farbindikatorsubstanz vorzugsweise so auszuwählen, daß deren Schwellwert für einen Farbumschlag geringfügig unterhalb des im jeweiligen Einsatz vorgesehenen Meßbereichs des Alanindosimeters liegt.

Die erfindungsgemäßen Dosimeterfolien (und -tabletten) bzw. Alanindosimeter besitzen eine hohe Dosimeter- oder Chargenhomogenität, reproduzierbare Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Zahl und Verteilung paramagnetischer Zentren. Die Erfindung erlaubt den Einsatz geringer Alaninmengen (dünne Dosimeterfolien) sowie die Messung niedriger Dosiswerte.

Letzteres wird dadurch ermöglicht, daß die eingesetzten Bindemittel ein in der Regel vernachlässigbar niedriges Nullsignal (Untergrund) besitzen.

Schließlich erlaubt die erfindungsgemäße Verfahrensweise ein besonders materialschonendes Verarbeiten der Ausgangsstoffe. Dadurch werden im Produktionsprozeß nur eine geringe Anzahl freier Radikale erzeugt, was für die Homogenität, Reproduzierbarkeit und ein geringes Nullsignal vorteilhaft ist. Außerdem erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, die Dosimeter mit geringem Aufwand (geringen Kosten) unter hoher Qualität herzustellen. Das Verfahren ist nicht auf die Herstellung von Alanindosimetern beschränkt.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft beschrieben.

Zunächst wird eine Suspension oder Lösung der aktiven Substanz (Alanin) mit mindestens einem Bindemittel vorbereitet. Alanin wird in einem organischen oder wäßrigen System unter Zusatz des Bindemittels dispergiert bzw. gelöst (Lösungsmittel z. B. aus der Gruppe der Benzole oder Alkohole oder Mischungen daraus mit Wasser). Die Mengenverhältnisse von Alanin zum Bindemittel werden geeignet in Abhängigkeit von den gewünschten Filmbildungseigenschaften einerseits und der Viskosität bei der Dispergierung andererseits ausgewählt. Die Viskosität ist bei maximal 50°C vorzugsweise kleiner oder gleich 1000 mPas. Als Bindemittel wird erfindungsgemäß ein Polyoktenamer und/oder Polystyrol verwendet. Diese Bindemittel zeichnen sich in vorteilhafter Weise durch ein geringes strahlungsinduziertes Eigensignal (rund 0,25% des auf die Masse normierten Alaninsignals) aus. Das Massenverhältnis von Alanin zu Bindemittel beträgt bei flexiblen Dosimeterfolien maximal 1:1. Erfindungsgemäß kann der Dispersion bzw. Lösung aus Alanin und Bindemittel eine Substanz zugesetzt werden, die als Plastifikator und Stabilisator wirkt. Vorzugsweise wird als Plastifikator Glycerinester eingesetzt. Der Massenanteil in Bezug auf die übrigen Komponenten beträgt vorzugsweise weniger als 0,5%.

Die Begießformulierung kann dahingehend modifiziert werden, daß der Massenanteil des Alanin bis auf das Doppelte des Bindemittelanteils erhöht wird. Dann ergeben sich jedoch Beschränkungen hinsichtlich der Folienflexibilität.

Die Herstellung des Dosimetermaterials erfolgt durch Gießen der Suspension oder Lösung auf eine sich bewegende Trägeroberfläche. Die Trägeroberfläche kann vor dem Begießen einer Vorbehandlung unterzogen werden, die einer Reinigung und/oder einer Beeinflussung der Haftungseigenschaften der Trägeroberfläche dient.

Die Reinigung kann unter Verwendung bekannter Verfahren (z. B. Ultraschallbehandlung, Naßverfahren u. dgl.) derart durchgeführt werden, daß sämtliche Fremdpartikel mit einer Größe oberhalb 5 µm von der Trägeroberfläche entfernt werden.

Die Beeinflussung der Haftungs- oder Ablösungseigenschaften der Trägeroberfläche erfolgt je nachdem, ob eine trägergestützte oder eine selbsttragende Dosimeterfolie hergestellt werden soll. Vorzugsweise wird eine Haftschrift oder eine Ablöseschicht aufgebracht. Die Aufbringung erfolgt durch Begieß mit einer herkömmlichen Begießeinrichtung insbesondere unter Verwendung üblicher Walzenauftragungssysteme (Walzenkombination, Rasterwalzen u. dgl.). Für die Bildung einer Haftschrift werden Bindemittel aus der gleichen Stoffgruppe wie die Bindemittel verwendet, die in der

Dosimeterfolie enthalten sind. Außerdem werden dem Ansatz für die Haftschrift-Begießlösung ein geeignetes Lösungsmittel (Viskosität) und ein Mittel zum Anlösen der jeweiligen Trägeroberfläche beigelegt. Bei Beschichtung einer Trägeroberfläche aus Polyester oder Polyethylen wird das Anlösemittel vorzugsweise aus der Stoffgruppe der Phenole ausgewählt.

Zur Bildung einer Ablöseschicht werden geeignete Ablösemittel vom Typ der Wachse oder Silikone verwendet, die ein Ablösen der Dosimeterfolie von der Trägeroberfläche nach Trocknung problemlos ermöglichen. Bei der Herstellung selbsttragender Dosimeterfolien ist die Aufbringung der Ablöseschicht jedoch nicht zwingend erforderlich. Ein Ablösen der Dosimeterfolie von der Trägeroberfläche kann auch durch geeignet gewählte Glycerinester als Plastifikatoren in der Dosimeterfolie erzielt werden. In diesem Fall wird die Trägeroberfläche lediglich vor dem Begieß gereinigt.

Vor Vergießen der möglicherweise vorgesehenen Haftschrift oder Ablöseschicht werden die entsprechenden Begießlösungen gereinigt. Dazu werden vorzugsweise übliche Filtrationsmethoden eingesetzt.

Die Trägeroberfläche wird vorzugsweise durch eine Oberfläche einer Trägerfolie gebildet. Als Folienmaterial kommen z. B. Polyester oder Polyethylen zum Einsatz. Es sind aber auch alle anderen flexiblen Materialien in Form von Folien, dünnen Schichten oder (ggf. beschichteten) Geweben denkbar. Auf die Trägeroberfläche wird, nachdem diese der Vorbehandlung unterzogen worden sein kann, die Suspension oder Lösung der aktiven Substanz (Alanin) mit dem Bindemittel (und gegebenenfalls weiteren Zusätzen) in einem Begießvorgang aufgebracht.

Der Begießvorgang wird vorzugsweise unter Verwendung von Gießwerkzeugen durchgeführt, die in der photochemischen Industrie, z. B. zum Begieß von photographischen Materialien, eingesetzt werden. Die Geometrie der Gießwerkzeuge ist wesentlich für die Beschichtungsqualität, insbesondere für die Erzielung einer hohen Gleichmäßigkeit der Naßschichten nach dem Begieß. Die vorliegende Erfindung lehrt erstmalig, daß Gießwerkzeuge, die zum Einsatz in der photochemischen Industrie ausgebildet sind, bei der Herstellung von Alaninfoliendosimetern verwendet werden.

Als Gießwerkzeuge werden solche Gießmittel bevorzugt, die ein Auflegen eines im Werkzeug vorgefertigten Flüssigkeitsfilm auf eine laufende Materialbahn ermöglichen. Ersatzweise sind auch Walzensysteme oder Rakelsysteme zum Aufbringen des Materials auf die Trägeroberfläche möglich, wodurch jedoch die Schichtgleichmäßigkeit beschränkt ist. Beim Begießvorgang werden Vorkehrungen zur Erhaltung der Sauberkeit der Substanzen und der Verarbeitungsstrecke getroffen, um den Einbau von Fremdkörpern (Schmutz oder Staub) zu vermeiden.

Beim Begießvorgang wird durch das Gießwerkzeug pro Zeiteinheit eine bestimmte Materialmenge auf die Trägeroberfläche geliefert. Diese Materialmenge wird derart gewählt, daß sich auf der Trägeroberfläche die gewünschte Materialschichtdicke bzw. am Ende die gewünschte Dosimeterfoliendicke ergibt. Je nach Anwendungsfall wird die Dosierung so gewählt, daß die Folien- dicke im Bereich unterhalb 2 mm, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 mm, liegt. Die erfindungsgemäße Herstellung der Dosimeterfolie durch einen Begießvorgang ermöglicht es, die Dosimeterschichtdicke derart gleichmäßig herzustellen, daß die Dickenschwankungen innerhalb einer Charge unterhalb von 1% liegen.

Dem Naßauftrag (Begießvorgang) schließt sich eine herkömmlich bekannte Konvektionstrocknung an. Der Trocknungsvorgang wird unter Einhaltung bestimmter Trocknungsbedingungen durchgeführt. Die Trocknungsbedingungen umfassen z. B. vorbestimmte Temperatur- und/oder Feuchtgradienten und vorbestimmte Strömungsverhältnisse. Durch die Trocknungsbedingungen kann eine qualitative Materialbeeinflussung erreicht werden. Die Trocknungsbedingungen werden so ausgewählt, daß die Homogenität der Schichtdicke auch im trockenen Zustand gesichert ist.

Die Erfindung ist nicht notwendig an eine Konvektionstrocknung gebunden. Es sind auch andere Trocknungstechniken denkbar, sofern diese die anwendungsabhängig gewünschte Schichtqualität gewährleisten.

Nach dem Trocknen liegt ein Trägermaterial vor, auf dessen Oberfläche die Dosimeterfolie ausgebildet ist. Bei Anwendung als trägergestützte Dosimeterfolie muß nun lediglich noch eine Größenanpassung erfolgen. Bei Anwendung als trägerfreie Dosimeterfolie erfolgt eine Trennung der Dosimeterfolie von dem Trägermaterial. Selbsttragende Dosimeterfolien werden dann bevorzugt, wenn Fehler- oder Rauschsignale durch den Untergrund oder das Trägermaterial bei der Messung insbesondere geringer Strahlungsintensität nach Möglichkeit vermieden werden sollen. Die Untergrenze der Schichtdicke von trägerfreiem Dosimeterfolienmaterial wird durch dessen Handhabbarkeit bestimmt. Die Untergrenze liegt größenordnungsmäßig bei 20 µm, kann jedoch bei besonderen Vorkehrungen zur Handhabung auch niedriger liegen.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise kann dahingehend modifiziert werden, daß der Begießvorgang nach dem Trocknen jeweils wiederholt durchgeführt wird. Damit können beliebige Schichtdicken mit hoher Homogenität erzielt werden, die größer als die mit einem Begießvorgang erzielbare Schichtdicke sind. Bei der Mehrfachbeschichtung wird der Suspension oder Lösung vorzugsweise ein geeignetes Lösemittel zugesetzt. Dies ermöglicht, daß bei Aufbringung einer Naßschicht auf einer bereits getrockneten Folienschicht im Grenzbereich zwischen beiden ein Anlösevorgang auftritt, der zur Ausbildung eines einheitlichen homogenen Schichtverbundes führt.

Die dicken oder volumenartigen Schichten erlauben die Herstellung von Dosimetertabletten oder anderer Dosimeterformen. Hierzu werden die Schichten in geeigneter Weise zerkleinert. Beispielsweise werden Tabletten mit geeigneten Stanzwerkzeugen erzeugt.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise kann ferner dahingehend modifiziert werden, daß die Kombination mit einem Farbumschlagdosimeter nicht durch Zusatz von Indikatoren in die Begußlösung, sondern durch die separate Aufbringung eines Farbumschlagdosimeters erfolgt. Dies ermöglicht es insbesondere, unerwünschte Mehrfachbestrahlungen von Dosimeterfolien zu verhindern. Ferner ist es möglich, auf der fertigen, zugeschnittenen Dosimeterfolie ein Beschriftungsfeld anzubringen, das eine Chargennummer und Bestrahlungsdaten aufweisen kann. Außerdem kann das fertige Dosimetermaterial mit einem Haftmittel (z. B. Klebestreifen) zur Anbringung an einem Probenkörper versehen werden.

Patentansprüche

1. Dosimetermaterial, das Alanin und mindestens ein Bindemittel enthält, das durch ein Polyoktenamer und/oder ein Polystyrol gebildet wird.

2. Dosimetermaterial gemäß Anspruch 1, bei dem das Massenverhältnis Alanin zu Bindemittel maximal 2 : 1 beträgt.

3. Dosimetermaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, das ferner einen Plastifikator enthält.

4. Alanindosimeter, das ein Dosimetermaterial gemäß einem der Ansprüche 1—3 enthält.

5. Alanindosimeter gemäß Anspruch 4, bei dem das Dosimetermaterial durch eine Dosimeterfolie oder Dosimetertablette gebildet wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines Dosimetermaterials, bei dem eine Suspension oder Lösung aus einer Dosimetersubstanz und mindestens einem Bindemittel durch Begießen auf eine Oberfläche einer Trägerfolie aufgebracht wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem zur Bildung der Suspension oder Lösung als Dosimetersubstanz Alanin mit mindestens einem Bindemittel eingesetzt wird, das ein Polyoktenamer und/oder Polystyrol enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, bei dem nach dem Begießvorgang eine Konvektionstrocknung durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6—8, bei dem die Oberfläche der Trägerfolie einer Vorbehandlung unterzogen wird, die eine Reinigung und/oder eine Beeinflussung der Hafteigenschaften umfaßt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, bei der die Vorbehandlung die Aufbringung einer Haftschrift oder einer Ablöseschicht umfaßt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem der Begießvorgang und der nachfolgende Trocknungsvorgang unter Verwendung von Anlösemitteln in der Suspension oder Lösung wiederholt durchgeführt wird.